

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 7-157664	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-157664
(43) 【公開日】 平成 7 年 (1995) 6 月 20 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1995 (1995) June 20 day
(54) 【発明の名称】 熱伝導性シリコンゴムシート及びその製造方法	(54) [Title of Invention] THERMALLY CONDUCTIVE SILICONE RUBBER SHEET AND ITS MANUFACTURING METHOD
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
C08L 83/04    LRX	C08L 83/04    LRX
C08K 3/22	C08K 3/22
3/28	3/28
3/38	3/38
H01B 3/46        G 9059-5G	H01B 3/46        G 9059-5G
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 6	[Number of Claims] 6
【出願形態】 OL	[Form of Application] OL
【全頁数】 5	[Number of Pages in Document] 5
(21) 【出願番号】 特願平 5-304256	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5-304256
(22) 【出願日】 平成 5 年 (1993) 12 月 3 日	(22) [Application Date] 1993 (1993) December 3 days
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000237422	[Applicant Code] 000237422
【氏名又は名称】 富士高分子工業株式会社	[Name] FUJI POLYMER INDUSTRIES CO. LTD. (DB 69-321-6533)
【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区千代田 5 丁目 2 番 1 号	[Address] Aichi Prefecture Nagoya City Naka-ku Chiyoda 5-21-11
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 舟橋 一	[Name] Funabashi one
【住所又は居所】 愛知県西加茂郡小原村鍛冶屋敷 175 番地 富士高分子工業株式会社愛知工場内	[Address] Inside of Aichi Prefecture Nishikamo-gun Obaramura Kaji-yashiki 175 Fuji Polymer Industries Co. Ltd. (DB 69-321-

## (72) 【発明者】

【氏名】 小泉 正和

【住所又は居所】 愛知県西加茂郡小原村鍛冶屋敷 1 7 5 番地  
富士高分子工業株式会社愛知工場内

## (74) 【代理人】

【弁理士】

## (57) 【要約】

【目的】 シリコーンゴム 100 重量部に対し、窒化硼素を 100～300 重量部と、窒化硼素と同じ結晶構造をもつセラミック材料または塩基性金属酸化物を 30～150 重量部の範囲少なくとも含み、均一に混合され、かつ織布にコーティングされているとともに、発熱体と接する面が平滑であることにより、発熱体基材との密着性に優れた熱伝導性シリコーンゴムシートを得る。

【構成】 シリコーンゴム 100 重量部に対し、窒化硼素を 110～190 重量部と、窒化硼素と同じ結晶構造をもつセラミック材料または塩基性金属酸化物を 30～150 重量部、加硫剤を 0.1～10 重量部の範囲添加し、溶剤に溶かしてコーティング溶液とし、前記コーティング溶液を織布に塗布した後、溶剤を除去し、しかる後プレス成形する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコーンゴム 100 重量部に対し、窒化硼素を 100～300 重量部と、窒化硼素と同じ結晶構造をもつセラミック材料または塩基性金属酸化物を 30～150 重量部の範囲少なくとも含み、均一に混合され、かつ織布にコーティングされているとともに、発熱体と接する面が平滑である熱伝導性シリコーンゴムシート。

【請求項 2】 窒化硼素と同じ結晶構造をもつ塩基性金属酸化物が、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭化タングステン、窒化ベリリウム、窒化アルミニウム、窒化タンタル、炭化チタン、炭化ホウ素、窒化ニオブ、及び窒化チタンから選ばれる少なくとも一つの物質である請求項 1 に記載の熱伝導性シリコーンゴムシート。

6533) Aichi Works

## (72) [Inventor]

[Name] Koizumi Masakazu

[Address] Inside of Aichi Prefecture Nishikamo-gun Obaramura  
Kajiyashiki 17 5 Fuji Polymer Industries Co. Ltd. (DB 69-321-6533) Aichi Works

## (74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

## (57) [Abstract]

[Objective] Vis-a-vis silicone rubber 100 parts by weight, boron nitride 100 to 300 parts by weight, As boron nitride range of 30 to 150 parts by weight including ceramic material or basic metal oxide which has same crystal structure at least, as it is mixed by uniform, at sametime coating is done in woven fabric, thermally conductive silicone rubber sheet which is superior in the conformity of heat emitter substrate due to fact that surface which touches with heat emitter is smooth, is obtained.

[Constitution] Vis-a-vis silicone rubber 100 parts by weight, boron nitride 110 to 190 parts by weight, As boron nitride ceramic material or basic metal oxide which has same crystal structure the 30 to 150 parts by weight, Range of 0.1 to 10 parts by weight it adds vulcanization agent, melts in solvent and makes the coating solution, after applying aforementioned coating solution to woven fabric, it removes solvent, after that compression molding does.

## [Claim(s)]

[Claim 1] Vis-a-vis silicone rubber 100 parts by weight, boron nitride 100 to 300 parts by weight, As boron nitride range of 30 to 150 parts by weight including ceramic material or basic metal oxide which has same crystal structure at least, as it is mixed by uniform, at sametime coating is done in woven fabric, thermally conductive silicone rubber sheet where surface which touches with heat emitter is smooth.

[Claim 2] As boron nitride basic metal oxide which has same crystal structure, thermally conductive silicone rubber sheet which is stated in Claim 1 which is a substance of at least one which is chosen from the aluminum oxide, zinc oxide, magnesium oxide, calcium oxide, tungsten carbide, beryllium nitride, the aluminum nitride, tantalum nitride, titanium carbide, boron carbide, niobium nitride, and the titanium nitride.

【請求項3】 窒化硼素、セラミック材料及び塩基性金属酸化物の平均粒子直径が、いずれも0.1～200 $\mu$ mの範囲である請求項1に記載の熱伝導性シリコンゴムシート。

【請求項4】 シリコンゴム100重量部に対し、変性シリコン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、及び微粉末シリカから選ばれる少なくとも一つのシリコン改質剤を0.1～5重量部少なくとも含み、均一に混合され、かつ織布にコーティングされているとともに、発熱体と接する面が平滑である熱伝導性シリコンゴムシート。

【請求項5】 シリコンゴム100重量部に対し、窒化硼素を110～190重量部と、窒化硼素と同じ結晶構造をもつセラミック材料または塩基性金属酸化物を30～150重量部、加硫剤を0.1～10重量部の範囲添加し、溶剤に溶かしてコーティング溶液とし、前記コーティング溶液を織布に塗布した後、溶剤を除去し、しかる後プレス成形することとを特徴とする熱伝導性シリコンゴムシートの製造方法。

【請求項6】 シリコンゴム100重量部に対し、変性シリコン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、及び微粉末シリカから選ばれる少なくとも一つのシリコン改質剤を0.1～5重量部添加し、溶剤に溶かしてコーティング溶液とし、前記コーティング溶液を織布に塗布した後、溶剤を除去し、しかる後プレス成形することとを特徴とする熱伝導性シリコンゴムシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱伝導性、電気絶縁性、難燃性をもち、さらに発熱体基材との密着性に優れた熱伝導性シリコンゴムシート及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、コーティングによって得られるシリコンゴムシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、トランジスタ、ダイオード、変圧器などの電子部品は使用していると発熱し、その熱のため電子部品の性能が低下することがある。そのため発熱するような電子部品には放熱体を取り付けられる。しかし放熱体は金属であることが多いため、電子部品を直接取りつけると漏電など

[Claim 3] Average particle diameter of boron nitride, ceramic material and basic metal oxide, thermally conductive silicone rubber sheet which is stated in Claim 1 which in each case is a range of 0.1 to 200  $\mu$ m.

[Claim 4] Vis-a-vis silicone rubber 100 parts by weight, 0.1 to 5 parts by weight including silicone modifier of at least one which is chosen from modified silicone, silane coupling agent, titanium coupling agent, and the fine powder silica at least, as it is mixed by uniform, at same time the coating is done in woven fabric, thermally conductive silicone rubber sheet where surface which touches with heat emitter is smooth.

[Claim 5] Vis-a-vis silicone rubber 100 parts by weight, boron nitride 110 to 190 parts by weight, As boron nitride ceramic material or basic metal oxide which has same crystal structure the 30 to 150 parts by weight, Range of 0.1 to 10 parts by weight it adds vulcanization agent, melts in solvent and makes the coating solution, after applying aforementioned coating solution to woven fabric, it removes solvent, after that compression molding manufacturing method of the thermally conductive silicone rubber sheet which designates that it does as feature.

[Claim 6] Vis-a-vis silicone rubber 100 parts by weight, 0.1 to 5 parts by weight it adds silicone modifier of at least one which is chosen from modified silicone, silane coupling agent, titanium coupling agent, and fine powder silica, melts in solvent and makes coating solution, after applying the aforementioned coating solution to woven fabric, it removes solvent, after that compression molding manufacturing method of thermally conductive silicone rubber sheet which designates that it does as feature.

【Description of the Invention】

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention furthermore regards thermally conductive silicone rubber sheet and its manufacturing method which is superior in conformity of heat emitter substrate with thermal conductivity, electrically insulating property and the flame resistance. Furthermore details regard silicone rubber sheet which is acquired by coating.

[0002]

[Prior Art] Until recently, when you have used, heat emission it does transistor, the diode and transformer or other electronic part, because of heat there are times when the performance of electronic part decreases. Because of that, you can install heat sink in kind of electronic part which the heat emission is done.

の問題があり好ましくなかった。そのためにマイカ絶縁板、熱伝導性グリース、ポリエステルなどが使用されてきたが、取り扱いが煩雑であったり、耐熱性が低かったり熱伝導性が低くかったりして、満足のいく性能をもつ放熱体とはいえなかった。最近では特開昭47-32400号公報に提案されているようにフッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴムなどに金属酸化物を添加して、取り扱い性と耐熱性と低い熱伝導率を改良した放熱体も提案されている。また薄膜の放熱体の製造法としては、電子線による加硫方法を用いた特開平5-117422号公報などの提案もある。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開昭47-32400号公報の方法は、ゴムに大量のフィラーを添加するので、ゴム弾性、引張強さ、引裂強さが低下したり、ロール成形などの加工性が低下してしまうという問題があった。そのため、厚さ300 $\mu$ m以下の薄膜の放熱体の製造は、非常に困難であった。また特開平5-117422号公報などの方法は、電子線による加硫では熱加硫と比較するとゴム物性が劣っていて耐熱性も問題がある。そのため耐熱性を要求される放熱体として使用することはできなかった。また熱加硫によるコーティングの製造法はテープ、離型紙によく用いられる方法であり、放熱体の製造にも応用できる。しかし、ゴムに大量のフィラーを添加しているためコーティングした表面が粗くになりやすく、コーティング面が粗いと密着性が低下し、界面に空気を含むため熱を伝えにくくなり、この結果、熱伝導性もさらに低下してしまうなどの問題があった。

【0004】本発明は、前記従来の問題を解決するため、熱伝導性、電気絶縁性、難燃性をもち、さらに発熱体基材との密着性に優れた熱伝導性シリコンゴムシート及びその製造方法を提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の第1番目の熱伝導性シリコンゴムシートは、シリコンゴム100重量部に対し、窒化硼素を100～300重

But as for heat sink because there is many a thing which is a metal, when electronic part is installed directly, there is a leakage current or other problem, without being desirable. mica insulating sheet, thermal conductivity grease and polyester etc were used because of that, but the handling was not troublesome, heat resistance low thermal conductivity applying low, the heat sink which has performance which it is satisfied you could not say. As recently proposed to Japan Unexamined Patent Publication Showa 47-32400 disclosure, adding metal oxide to fluororubber and the chlorosulfonated polyethylene rubber etc, handling property and heat resistance also heat sink which improves the low thermal conductivity is proposed. In addition there is also Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-117422 disclosure or other proposition which uses vulcanization method due to electron beam as production method of heat sink of thin film.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] But, because method of aforementioned Japan Unexamined Patent Publication Showa 47-32400 disclosure adds filler of the large scale to rubber, rubber elasticity, tensile strength and tear strength decrease, there was a problem that roll molding or other fabricability decreases. Because of that, production of heat sink of thin film of thickness 300  $\mu$ m or less was very difficult. In addition Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-117422 disclosure or other method when in vulcanization with electron beam it compares with thermal vulcanization rubber property being inferior, heat resistance is a problem. Because of that is required as heat sink which it could not use the heat resistance. In addition as for production method of coating due to thermal vulcanization it is a method which is well used for tape and release paper, it can apply to also production of heat sink. But, because filler of large scale is added to rubber, when the surface which coating is done is easy to become rough, coated surface is rough, adhesion decreased, because air is included in the interface, became difficult, to convey heat as a result, thermal conductivity furthermore was a or other problem which decreases.

[0004] This invention, in order to solve aforementioned conventional problem, furthermore designates that thermally conductive silicone rubber sheet and its manufacturing method which are superior in the conformity of heat emitter substrate are offered as objective with thermal conductivity, electrically insulating property and flame resistance.

[0005]

[Means to Solve the Problems] In order to achieve aforementioned objective, as for thermally conductive silicone rubber sheet of the first of this invention, vis-a-vis silicone rubber 100 parts

量部と、窒化硼素と同じ結晶構造をもつセラミック材料または塩基性金属酸化物を30～150重量部の範囲少なくとも含み、均一に混合され、かつ織布にコーティングされているとともに、発熱体と接する面が平滑であるという構成を備えたものである。

【0006】前記構成においては、窒化硼素と同じ結晶構造をもつ塩基性金属酸化物が、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭化タングステン、窒化ベリリウム、窒化アルミニウム、窒化タンタル、炭化チタン、炭化ホウ素、窒化ニオブ、及び窒化チタンから選ばれる少なくとも一つの物質であることが好ましい。

【0007】また前記構成においては、窒化硼素、セラミック材料及び塩基性金属酸化物の平均粒子直径が、いずれも0.1～200  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。次に本発明の第2番目の熱伝導性シリコンゴムシートは、シリコンゴム100重量部に対し、変性シリコン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、及び微粉末シリカから選ばれる少なくとも一つのシリコン改質剤を0.1～5重量部少なくとも含み、均一に混合され、かつ織布にコーティングされているとともに、発熱体と接する面が平滑であるという構成を備えたものである。

【0008】次に本発明の第1番目の熱伝導性シリコンゴムシートの製造方法は、シリコンゴム100重量部に対し、窒化硼素を110～190重量部と、窒化硼素と同じ結晶構造をもつセラミック材料または塩基性金属酸化物を30～150重量部、加硫剤を0.1～10重量部の範囲添加し、溶剤に溶かしてコーティング溶液とし、前記コーティング溶液を織布に塗布した後、溶剤を除去し、しかる後プレス成形することを特徴とする。

【0009】次に本発明の第2番目の熱伝導性シリコンゴムシートの製造方法は、シリコンゴム100重量部に対し、変性シリコン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、及び微粉末シリカから選ばれる少なくとも一つのシリコン改質剤を0.1～5重量部添加し、溶剤に溶かしてコーティング溶液とし、前記コーティング溶液を織布に塗布した後、溶剤を除去し、しかる後プレス成形することを特徴とする。前記において、変性シリコンとしては、長鎖アルキル変性シリコン、ポリエーテル変性シリコン、エポキシ変性シリコン、アミノ変性シリコン等がある。また、シランカップリング剤としては、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等がある。また、チタンカップリング剤としては

by weight, boron nitride 100 to 300 parts by weight, As boron nitride range of 30 to 150 parts by weight including ceramic material or basic metal oxide which has same crystal structure at least, as it is mixed by uniform, at same time coating is done in woven fabric, it is something which has the constitution that surface which touches with heat emitter is the smooth.

[0006] At time of aforementioned constituting, as boron nitride basic metal oxide which has same crystal structure, being a substance of at least one which is chosen from aluminum oxide, zinc oxide, magnesium oxide, calcium oxide, tungsten carbide, beryllium nitride, the aluminum nitride, tantalum nitride, titanium carbide, boron carbide, niobium nitride, and the titanium nitride is desirable.

[0007] In addition average particle diameter of boron nitride, ceramic material and basic metal oxide, in each case being a range of 0.1 to 200  $\mu\text{m}$  is desirable at time of aforementioned constituting. As next thermally conductive silicone rubber sheet of second of this invention 0.1 to 5 parts by weight including the silicone modifier of at least one which is chosen from modified silicone, silane coupling agent, the titanium coupling agent, and fine powder silica, vis-a-vis silicone rubber 100 parts by weight, at least, is mixed by uniform, at same time coating is done in woven fabric, it is something which has constitution that surface which touches with heat emitter is smooth.

[0008] Next as for manufacturing method of thermally conductive silicone rubber sheet of first of this invention, vis-a-vis silicone rubber 100 parts by weight, boron nitride 110 to 190 parts by weight, As boron nitride ceramic material or basic metal oxide which has same crystal structure the 30 to 150 parts by weight, Range of 0.1 to 10 parts by weight it adds vulcanization agent, melts in solvent and makes the coating solution, after applying aforementioned coating solution to woven fabric, it removes solvent, after that it designates that compression molding it does as feature.

[0009] Next silicone modifier of at least one which is chosen from modified silicone, silane coupling agent, the titanium coupling agent, and fine powder silica vis-a-vis silicone rubber 100 parts by weight, 0.1 to 5 parts by weight it adds manufacturing method of thermally conductive silicone rubber sheet of second of this invention, melts in the solvent and makes coating solution, after applying aforementioned coating solution to the woven fabric, it removes solvent, after that it designates that compression molding it does as feature. In description above, as modified silicone, there is a long chain alkyl-modified silicone, a polyether modified silicone, a epoxy-modified silicone and a amine-modified silicone etc. In addition, there is a  $\gamma$ -methacryloxy propyl trimethoxysilane

、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、ビス（ジ  
オクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート  
等がある。また微粉末シリカは、平均粒子直径が0.1～2  
μmのものが好ましい。

【0010】

【作用】前記本発明の第1発明の構成によれば、シリコーン  
ゴム100重量部に対し、窒化硼素を100～300重量部  
と、窒化硼素と同じ結晶構造をもつセラミック材料または塩  
基性金属酸化物を30～150重量部の範囲少なくとも含み  
、均一に混合され、かつ織布にコーティングされているとと  
もに、発熱体と接する面が平滑であることにより、熱伝導性  
、電気絶縁性、難燃性をもち、さらに発熱体基材との密着性  
に優れた熱伝導性シリコーンゴムシートを実現できる。すな  
わち、コーティング面を平滑にし発熱体基材と密着性を高め  
効果的に熱を伝え、さらに熱伝導率の大きい窒化硼素を使用  
しただけ熱伝導率を大きくしかつ電気絶縁性で難燃性の  
シリコーンゴムシートを得てその特性を利用した放熱体をつ  
くることである。また、コーティングすることによって得た  
薄膜の密着性を向上させるため、ゴムに添加する塩基性金属  
酸化物は窒化硼素と同じ結晶構造をもつものを使用すると、  
コーティング面は平滑なものとなり好ましい。これは、ゴム  
に添加する塩基性金属化合物が窒化硼素と同じ結晶構造で  
あると粒子同士の凝集がしにくくすなわち分散がしやすくなる  
ためコーティング面が平滑になる。

【0011】次に前記本発明の第2発明の構成によれば、シ  
リコーン改質剤を添加することによって発熱体基材との密着  
性に優れた熱伝導性シリコーンゴムシートを実現できる。こ  
のようにシリコーン改質剤を添加しても同様に粒子同士の凝  
集がしにくく、分散がしやすくなるためコーティング面が平  
滑になる。

【0012】次に本発明の第1～2番目の製造方法によれば  
、フィラーを添加した組成物を溶剤に希釈し基布にコーティ  
ングし、プレス加熱成形することにより薄膜の放熱体を効率  
よく合理的に製造することができる。

【0013】

【実施例】以下実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明

and a -glycidoxy propyl trimethoxysilane etc as silane  
coupling agent. In addition, there is a isopropyl triisostearoyl  
titanate and a bis (dioctyl pyrophosphate) oxy acetate titanate  
etc as titanium coupling agent. In addition as for fine powder  
silica, average particle diameter those of 0.1 to 2 μm  
is desirable.

[0010]

[Work or Operations of the Invention] According to constituti  
on of first invention of aforementioned this invention, vis-a-vis  
silicone rubber 100 parts by weight, boron nitride 100 to 300  
parts by weight, As boron nitride range of 30 to 150 parts by  
weight including ceramic material or basic metal oxide which has  
same crystal structure at least, as it is mixed by uniform, at  
same time coating is done in woven fabric, furthermore it can  
actualize the thermally conductive silicone rubber sheet which is  
superior in conformity of heat emitter substrate due to fact  
that the surface which touches with heat emitter is smooth, with  
thermal conductivity, the electrically insulating property and  
flame resistance. namely, coated surface is designated as  
smooth and heat emitter substrate and conformity are raised and  
heat is conveyed to effective, furthermore boron nitride  
where the thermal conductivity is large is used and thermal  
conductivity largely as much as possible only silicone rubber  
sheet of flame resistance is obtained with electrically insulating  
property and it is to make heat sink which characteristic is  
utilized. In addition, as for basic metal oxide which in order to  
improve, adds the conformity of thin film which is acquired by  
coating doing to rubber when as boron nitride those which have  
same crystal structure are used, as for the coated surface it  
becomes smooth ones and is desirable. As for this, when basic  
metal compound which is added to rubber is same crystal  
structure as boron nitride because cohesion of particle to do to  
be difficult namely dispersion it becomes easy to do, coated  
surface becomes smooth.

[0011] Next thermally conductive silicone rubber sheet which is  
superior in conformity of heat emitter substrate according to  
constitution of second invention of aforementioned this  
invention, by adding silicone modifier can be actualized. This  
way adding silicone modifier, because cohesion of particle is  
difficult to do in same way, dispersion easy to do becomes,  
coated surface becomes smooth.

[0012] Next according to manufacturing method of 1st to 2nd  
of this invention, it dilutes the composition which adds filler in  
solvent and coating does in the backing, it can produce heat sink  
of thin film efficiently in rational by press thermoforming  
doing.

[0013]

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained

する。本発明に用いられるシリコーンゴムは、有機過酸化化物で加硫できるものが最も好ましく、塩基白金酸などの触媒を用いて加硫できるものでもよく、さらに室温硬化型のシリコーンゴムでもよい。加硫剤としては有機過酸化化物が代表的でありベンゾイルパーオキシド、ビス-2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシドなど、あるいはレドックス試薬やフェントン試薬、塩化白金酸などを用いてもよく、一種あるいは二種類以上組み合わせて使用してよい。

【0014】シリコーンゴムに添加する塩基性金属酸化物は、窒化硼素と同じ結晶状態であるものが好ましい。すなわち六方最密充てん構造の窒化硼素を用いる場合、併用する塩基性金属酸化物も六方最密充てん構造のものが好ましく、立方最密充てん構造の窒化硼素を用いる場合、併用する塩基性金属酸化物も立方最密充てん構造のものが好ましい。六方最密充てん構造の塩基性金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛などがあり、立方最密充てん構造の塩基性金属酸化物としては酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどがあり、一種あるいは二種以上組み合わせて使用してもよい。セラミック材料である窒化物、炭化物についても六方最密充てん構造の物質としては炭化タングステン、窒化ベリリウム、窒化アルミニウム、窒化タンタルなどがあり、立方最密充てん構造の物質としては炭化チタン、炭化ホウ素、窒化ニオブ、窒化チタンなどがあり一種あるいは二種以上組み合わせて使用してもよい。さらに添加物質としてはここに挙げた以外にも使用できる。塩基性金属酸化物は、水と反応させたときの  $Gibbs$  の標準自由エネルギーが  $-170 kJ/mol \sim 0$  の値をもつものが好ましく、この値が負に大きいほど難燃性が付与できる。

【0015】またシリコーンゴムの性能を低下させるような塩基性金属酸化物は使用しないことが好ましい。例としては酸化アンチモンがあるがここに挙げた限りではない。

【0016】塩基性金属酸化物はそれ自体で電気絶縁性が優れたものが好ましく、窒化物や炭化物などのセラミック材料も同様である。窒化硼素の粒径は  $0.1 \sim 200 \mu m$ 、塩基性金属酸化物の粒径は  $0.1 \sim 200 \mu m$ 、窒化物、炭化物などのセラミック材料の粒径は、 $0.1 \sim 200 \mu m$  の範囲であり、できるだけ粒径のそろったものを使用することがコーティング面を平滑にするので好ましい。

【0017】シリコーン改質剤を用いて密着性を向上しよう

concretely making use of below Working Example. As for silicone rubber which is used for this invention, those which can be vulcanized with organic peroxide are most desirable, are possible to be something which can be vulcanized making use of base platinum acid or other catalyst, furthermore even with silicone rubber of room temperature curing type are good. organic peroxide is representative as vulcanization agent and benzoyl peroxide, bis-2,4-di chloro benzoyl peroxide, the dicumyl peroxide and di-tertiary-butyl peroxide etc, or making use of redox reagent and Fenton reagent and the chloroplatinic acid etc it is good, one kind or two kinds or more combining, it is possible to use.

[0014] As for basic metal oxide which is added to silicone rubber, as boron nitride those which are same crystalline state are desirable. Namely when boron nitride of hexagonal close-packed structure is used, basic metal oxide which is jointly used and those of hexagonal close-packed structure are desirable, when boron nitride of cube close-packed structure is used, basic metal oxide which is jointly used those of cube close-packed structure are desirable. As basic metal oxide of hexagonal close-packed structure, there is an aluminum oxide and a zinc oxide, etc there is a magnesium oxide and a calcium oxide etc as basic metal oxide of cube close-packed structure, one kind, two kinds or more combines and is possible to use. Concerning nitride and carbide which are a ceramic material and as substance of hexagonal close-packed structure there is a tungsten carbide, a beryllium nitride, an aluminum nitride and a tantalum nitride, etc there is a titanium carbide, a boron carbide, a niobium nitride and a titanium nitride etc as substance of cube close-packed structure and one kind, two kinds or more combines and is possible to use. Furthermore as additive in addition to listing here you can use. When as for basic metal oxide, when reacting with water, those where the standard free energy of Gibbs has value of  $-170 kJ/mol$  to  $0$  are desirable, this value is large to negative number, it can grant flame resistance.

[0015] In addition performance of silicone rubber, as for kind of basic metal oxide which decreases it is desirable not to use. There is an antimony oxide, as example but if you listed here, is not.

[0016] As for basic metal oxide those where electrically insulating property is superior in that itself are desirable, nitride and carbide or other ceramic material similar. As for particle diameter of boron nitride as for particle diameter of  $0.1$  to  $200 \mu m$  and the basic metal oxide as for particle diameter of  $0.1$  to  $200 \mu m$ , nitride and carbide or other ceramic material, to be arranged of  $0.1$  to  $200 \mu m$ , because it designates coated surface as smooth that the complete set particle diameter as much as possible is used it is desirable.

[0017] When adhesion it tries to improve making use of silicon



とする場合には、窒化硼素と同じ結晶構造の塩基性金属酸化物や窒化物、炭化物などのセラミック材料を用いなくてもよい。シリコン改質剤としては変性シリコン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、微粉末シリカを用いるのが好ましいがここに挙げた限りではない。

【0018】コーティング基材としては織布がよく、繊維材質としてはガラス、シリカ、フッ素、ポリエステル、ポリアミド、アラミドなどの向き繊維、合成繊維などがある。これらは一種あるいは二種以上組み合わせて用いてもよい。織り方は朱子織、あや織などが好ましいがここに挙げた限りではない。

【0019】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

(実施例1) 下記の材料を混合分散してガラス繊維の織布にコーティングした。

(1) 熱加硫型シリコンゴム (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製) SE1185U: 100重量部

(2) 窒化硼素 (平均粒径:  $150\mu\text{m}$ ) (昭和電工株式会社製): 190重量部

(3) 酸化アルミニウム (昭和電工株式会社製): 100重量部

(4) キシレン: 390重量部

(5) 加硫剤 RC-1 (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製): 4重量部

ガラス繊維の織布にコーティングしたのち、溶剤を乾燥除去し、次いでプレス成形法により加硫を $200^{\circ}\text{C}$ 、4時間行ない、 $200\mu\text{m}$ 厚さのシリコンゴムシートを得た。得られたゴムシートの熱伝導率は $3.35\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ で、難燃性は $94\text{V}-0$ 程度であった。また表面は平滑であった。

【0020】(実施例2) 下記の材料を混合分散してガラス繊維の織布にコーティングした。

(1) 熱加硫型シリコンゴム SE1185U (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製): 100重量部

(2) 窒化硼素 (平均粒径:  $150\mu\text{m}$ ) (昭和電工株式会社製): 190重量部

(3) 窒化アルミニウム (共立窯業原料株式会社製): 100重量部

e modifier, it is not necessary making use of basic metal oxide and nitride and carbide or other ceramic material of the same crystal structure as boron nitride. It is desirable to use modified silicone, silane coupling agent, titanium coupling agent and fine powder silica, as silicone modifier but if you listed here, is not.

[0018] Woven fabric is good as coating substrate, is a glass, a silica, a fluorine, a polyester, a polyamide, a aramid or other direction fiber and a synthetic fiber etc as fiber material. one kind, two kinds or more combining, it is possible to use these. weaving method satin weave and twill fabric etc are desirable, but if you listed here, is not.

[0019] This invention is explained concretely with below Working Example, but this invention is not limited in these.

(Working Example 1) Blending doing below-mentioned material, coating it did in the woven fabric of glass fiber.

(1) Thermal vulcanization type silicone rubber (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) make) SE1185U: 100 parts by weight

(2) Boron nitride (average particle diameter;  $150\text{m}$ ) (Showa Denko K.K. (DB 69-057-0080) make): 190 parts by weight

(3) Aluminum oxide (Showa Denko K.K. (DB 69-057-0080) make): 100 parts by weight

(4) Xylene: 390 parts by weight

(5) Vulcanization agent RC-1 (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) make): 4 parts by weight

Coating after doing, it dried removed solvent in woven fabric of the glass fiber, it vulcanized with compression molding method next,  $200^{\circ}\text{C}$  and 4 hours acquired silicone rubber sheet of  $200\text{m}$  thickness. as for thermal conductivity of rubber sheet which is acquired with the  $3.35\text{W}/\text{mK}$ , as for flame resistance it was a  $94\text{V}-0$  extent. In addition surface was smooth.

[0020] (Working Example 2) Blending doing below-mentioned material, coating it did in the woven fabric of glass fiber.

(1) Thermal vulcanization type silicone rubber SE1185U (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) make): 100 parts by weight

(2) Boron nitride (average particle diameter;  $150\text{m}$ ) (Showa Denko K.K. (DB 69-057-0080) make): 190 parts by weight

(3) Aluminum nitride (Kyoritsu Ceramic Materials Co. Ltd. (DB 69-055-9018) make): 100 parts by weight



(4) キシレン : 390重量部

(5) 加硫剤 RC-2 (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製) : 4重量部

コーティングしたのち、プレス成形法で加硫を200℃、4時間で行ない、200μm厚さのシリコンゴムシートを得た。熱伝導率は3.96W/m・Kで、難燃性は94V-0程度であった。

【0021】(実施例3) 下記材料を混合分散してガラス繊維の織布にコーティングした。

(1) 熱加硫型シリコンゴム SE1185U (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製) : 100重量部

(2) 窒化硼素 (平均粒径 : 150μm) (昭和電工株式会社製) : 190重量部

(3) 酸化マグネシウム (和光純薬工業株式会社製) : 100重量部

(4) キシレン : 390重量部

(5) 加硫剤 RC-2 (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製) : 4重量部

(6) シリコン改質剤 DC11PA (ダウコーニング株式会社) : 2重量部

コーティングしたのち、プレス成形法で加硫を200℃、4時間で行ない、200μm厚さのシリコンゴムシートを得た。

【0022】得られたゴムシートの熱伝導率は3.43W/m・kで、難燃性は94V-0程度であった。また表面は平滑であった。

(比較例1) 下記材料を混合分散してガラス繊維の織布にコーティングした。

(1) 熱加硫型シリコンゴム SE1185U (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製) : 100重量部

(2) 窒化硼素 (平均粒径 : 150μm) (昭和電工株式会社製) : 190重量部

(3) 酸化マグネシウム (和光純薬工業株式会社製) : 100重量部

(4) キシレン : 390重量部

(5) 加硫剤 RC-1 (東レ・ダウコーニング・シリコン株式

(4) Xylene : 390 parts by weight

(5) Vulcanization agent RC-2 (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) make): 4 parts by weight

Coating after doing, it vulcanized with compression molding method, acquired the silicone rubber sheet of 200 μm thickness with 200 °C and 4 hours. As for thermal conductivity with 3.96 W/mK, as for flame resistance it was a 94V-0 extent.

[0021] (Working Example 3) Blending doing below-mentioned material, coating it did in the woven fabric of glass fiber.

(1) Thermal vulcanization type silicone rubber SE1185U (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) make): 100 parts by weight

(2) Boron nitride (average particle diameter ; 150 μm) (Sho wa Denko K.K. (DB 69-057-0080) make): 190 parts by weight

(3) Magnesium oxide (Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875) make): 100 parts by weight

(4) Xylene : 390 parts by weight

(5) Vulcanization agent RC-2 (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) make): 4 parts by weight

(6) Silicone modifier DC11PA (Dow Corning KK): 2 parts by weight

Coating after doing, it vulcanized with compression molding method, acquired the silicone rubber sheet of 200 μm thickness with 200 °C and 4 hours.

[0022] As for thermal conductivity of rubber sheet which it acquires with 3.43W/m \* k, as for the flame resistance it was a 94V-0 extent. In addition surface was smooth.

(Comparative Example 1) Blending doing below-mentioned material, coating it did in the woven fabric of glass fiber.

(1) Thermal vulcanization type silicone rubber SE1185U (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) make): 100 parts by weight

(2) Boron nitride (average particle diameter ; 150 μm) (Sho wa Denko K.K. (DB 69-057-0080) make): 190 parts by weight

(3) Magnesium oxide (Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875) make): 100 parts by weight

(4) Xylene : 390 parts by weight

(5) Vulcanization agent RC-1 (Dow Corning Toray Silicone C

会社製) : 4重量部

コーティングしたのち、プレス成形法で加硫を200℃、4時間で行ない、200μm厚さのシリコンゴムシートを得た。

【0023】得られたゴムシートの熱伝導率は3.10W/m・K、で難燃性は94V-0程度であった。しかし表面はフィラーが凝集したものがところどころに確認でき平滑でなかった。

【0024】以上の結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

	熱伝導率 $\kappa$ /mk	体積固有抵抗 $\Omega$ cm	難燃性	表面状態
実施例1	3.35	$2.5 \times 10^{15}$	V-0	良好
実施例2	3.96	$2.5 \times 10^{15}$	V-0	良好
実施例3	3.43	$2.5 \times 10^{15}$	V-0	良好
比較例1	3.10	$2.0 \times 10^{15}$	V-0	不良

【0026】表1から明らかな通り、本発明のコーティング面を平滑にすることによって密着性の優れた熱伝導性、電気絶縁性、難燃性をもつシリコンゴム組成物であることが確認できた。

【0027】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、シリコンゴムに添加する窒化硼素と同じ結晶構造をもつ窒化物や炭化物などのセラミック材料や塩基性金属酸化物を用いそれらの混合物を溶剤に溶かし織布にコーティングすることによってコーティング面が平滑になり密着性が向上しそのため熱を効率的に伝えることができ熱伝導性が大きくなり、さらに電気絶縁性も向上した。またシリコン改質剤を用いても同様の結果となった。

o. Ltd. (DB 69-066-9486) make): 4 parts by weight

Coating after doing, it vulcanized with compression molding method, acquired the silicone rubber sheet of 200 μm thickness with 200 °C and 4 hours.

[0023] As for thermal conductivity of rubber sheet which it acquires 3.10 W/mK, with as for the flame resistance it was a 94V-0 extent. But those where filler coheres could verify surface here and there and it was not a smooth.

[0024] Result above is shown in Table 1.

[0025]

[Table 1]

[0026] You could verify that it is a silicone rubber composition which has thermal conductivity, electrically insulating property and the flame resistance where adhesion is superior clear sort, by designating the coated surface of this invention as smooth from Table 1.

[0027]

[Effects of the Invention] Above you explained sort, mixture of those was melted in solvent according to this invention, as boron nitride which is added to silicone rubber making use of nitride and carbide or other ceramic material and the basic metal oxide which have same crystal structure, coated surface became smooth and by the coating doing in woven fabric, adhesion improved, because of that it was possible to convey heat to efficient, thermal conductivity became large, furthermore also electrically insulating property improved. In addition it became similar result making use of silicone modifier.